G l e i c h g e w i c h t e i n A l k a l i s a l z s c h m e l z e n

unter besonderer Berücksichtigung

der Alkaliperoxydgleichgewichte

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

zu

München

vorgelegt

von

Rudolf K u h n

aus

Bad - Tölz

Oktober 1957

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Berichterstatter: 1. Prof. Dr.-Ing. Hermann Lux

2. Prof. Dr.-Ing. Egon Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 26.2.1958

Zusammenfassung

Obwohl schon seit über 100 Jahren bekannt ist, daß sich beim Schmelzen von Alkalihydroxyden an der Luft Peroxyd bildet, liegen bis heute über die Art der Peroxyde, über ihre Löslichkeit und über das Ausmaß der Peroxydbildung nur wenige grob qualitative Angaben vor. Dieser unbefriedigende Stand unserer Kenntnisse ist durch das extrem aggressive Verhalten dieser Systeme bedingt. Aus vorangehenden Arbeiten von H. Lux und Mitarbeitern war nun soviel über die Korrosion verschiedener Materialien in Alkalihydroxydschmelzen bekannt, daß sich die Möglichkeit ergab, die oben genannten Fragen genauer zu untersuchen.

Im einzelnen wurde das zur Bildung von Alkaliperoxyden führende Gleichgewicht zwischen Alkalihydroxydschmelzen und Sauerstoff in Gegenwart von Wasserdampf bei 410° und 510°C näher untersucht. Die im Gleichgewicht in Lösung vorliegenden Mengen Alkaliperoxyd, die sowohl vom Sauerstoffpartialdruck wie vom Wasserdampfpartialdruck über der Schmelze abhängen, wurden in Tabellen und Diagrammen niedergelegt. In trockenem reinen Sauerstoff wurden bei 410°C maximal folgende Mengen Peroxyd gebildet:

in LiOH-Schmelzen	-	Gew.-% Li_2O_2
in NaOH-Schmelzen	3	Gew.-% Na_2O_2
in KOH-Schmelzen	54	Gew.-% K_2O_2 bzw. 33 Gew.-% KO_2
in RbOH-Schmelzen	138	Gew.-% Rb_2O_2 bzw.57 Gew.-% RbO_2
in CsOH-Schmelzen	160	Gew.-% Cs_2O_2 bzw.65 Gew.-% CsO_2

Während es sich bei diesen Zahlen um die in trockenem Sauerstoff, also bei undefiniertem Wasserdampfpartialdruck praktisch erreichbaren Höchstwerte handelt, stellen sich bei geringen Wasserdampfpartialdrucken gut reproduzierbare Gleichgewichte im Laufe von 6-15 Stunden ein. Identische Gleichgewichtswerte können auch von der anderen Seite her, ausgehend von KOH und KO_2 erhalten werden.

Mit reinem trockenem Sauerstoff bildeten sich in KOH bei 410°C 54 Gew.-% K_2O_2, bei 510°C 80 Gew.-% K_2O_2, bei 570°C 88 Gew.-% K_2O_2 und bei 700°C etwa 62 Gew.-% K_2O_2. Unter den gleichen Bedingungen ergaben sich mit NaOH-Schmelzen bei 510°C 4,9 Gew.-% Na_2O_2; auch hier nahmen die Peroxydmengen im Bereich von 360 - 510°C auf etwa das Doppelte zu.

Es wurde eine Apparatur angegeben, mit der KO_2 wesentlich gefahrloser als bisher durch Umsetzung von Kalium in flüssigem Ammoniak mit Sauerstoff dargestellt werden kann. Eine am oberen Teil der Vorrichtung angebrachte, tiefgekühlte Manschette sorgt dafür, daß das verdampfende Ammoniak sich wieder

kondensiert und im Zurückfließen alles verspritzte Kalium wieder löst, sodaß keine örtliche Überhitzung durch die stark exotherm verlaufende Reaktion eintritt.

Die Abhängigkeit der Gleichgewichtswerte vom Sauerstoffpartialdruck wird an Hand logarithmischer Diagramme diskutiert. Man gelangt dabei zu dem Schluß, daß die NaOH-Schmelzen das Peroxyd Na_2O_2 gelöst enthalten, während bei KOH-, RbOH- und CsOH-Schmelzen die Peroxyde KO_2, RbO_2 und CsO_2 weit überwiegen; dies geht ebenso eindeutig auch daraus hervor, daß die Peroxydwerte in RbOH- und CsOH-Schmelzen 100% weit überschreiten, wenn man als Formel Rb_2O_2 und Cs_2O_2 annimmt.

Die gefundene Abhängigkeit der Gleichgewichtswerte vom Wasserdampfpartialdruck ist beträchtlich; sie steht mit den oben gezogenen Schlüssen in Übereinstimmung.

In Alkalicarbonatschmelzen konnten auch nach langem Überleiten von trockenem Sauerstoff bei etwa 800°C nur Spuren von Peroxyd nachgewiesen werden. Dieser unerwartete Befund ist wahrscheinlich durch die überaus starke Korrosion aller untersuchten Materialien zu erklären.

Entsprechende Versuche mit Alkalinitratschmelzen zeigten, daß bei der Zersetzung der reinen Schmelzen kein Peroxyd auftritt. Nach Zusatz von Alkalioxyd oder Alkaliperoxyd findet man in den Schmelzen neben Nitrat und Alkalioxyd entweder nur Peroxyd oder nur Nitrit als weitere Komponente.

Es wurden die Löslichkeiten der Oxyde einiger vierwertiger Elemente nach der Methode der "hängenden Schmelzen" studiert. Die Leistungsfähigkeit dieser neuen Methode zur Untersuchung heterogener Gleichgewichte wurde an den Systemen TiO_2-NaOH und TiO_2-KOH demonstriert. Die Löslichkeit von TiO_2 in KOH-Schmelzen nimmt zwischen 400 und 550°C von 2 auf 8 mg TiO_2/ 100 mg KOH zu, während sie bei NaOH-Schmelzen zwischen 370 und 600°C mit 0,6 - 0,7 mg TiO_2/ 100 mg NaOH wesentlich geringer ist und kaum von der Temperatur abhängt. ZrO_2, ThO_2 und CeO_2 sowie La_2O_3 lösen sich bei 400 - 550°C nicht nachweisbar in trockenen NaOH- oder KOH-Schmelzen. Ferner wurde gezeigt, daß von diesen Schmelzen mehr Peroxyd gelöst wird, als in den oben angeführten Gleichgewichten auftritt.

-.-.-.-.-.-.-.-

Lebenslauf

Als Sohn des Justizsekretärs Gustav Kuhn und dessen Ehefrau Margarete geb. Binder wurde ich am 23.7.1926 in Schweidnitz/Schlesien geboren. Nach Besuch der Volksschule und Oberschule, wo ich den sog. Reifevermerk erhielt, wurde ich 1944 zum Reichsarbeitsdienst und anschließend zur Wehrmacht einberufen. In Südbelgien geriet ich in amerikanische Kriegsgefangenschaft, aus der ich 1946 entlassen wurde. Ich besuchte einen Vorbereitungskurs für Kriegsteilnehmer am Stadtschulamt in München und legte 1948 das Abitur ab.

Mit dem Wintersemester 1948/49 begann ich mein Studium, erst zwei Semester an der philosoph.-theolog.Hochschule in Passau und anschließend an der Universität in München. 1952 legte ich die Diplomvorprüfung und 1955 die Diplomchemikerhauptprüfung in München ab. Anschließend arbeitete ich im Institut für anorganische Chemie der Universität München unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Lux an meiner Diplom- und Doktorarbeit.